

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Juli 2005 (14.07.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/063395 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 37/00**,
C09C 1/36, C01G 23/047

(74) Anwalt: **UPPENA, Franz**; Patente, Marken & Lizenzen,
Chemetall GmbH, Trakehner Str. 3, 60487 Frankfurt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/014026

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Dezember 2004 (09.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 59 839.1 19. Dezember 2003 (19.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **SACHTLEBEN CHEMIE GMBH** [DE/DE]; Dr.-
Rudolf-Sachtleben-Strasse 4, 47198 Duisburg (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PROFT, Bernd**
[DE/DE]; Geschwister-Scholl-Str. 6, 47506 Neukirchen-
Vluyn (DE). **HIRSCHBERG, Elke** [DE/DE]; Acker-
str. 144, 47447 Moers (DE). **OPTEHOSTERT, Regina**
[DE/DE]; Römerstr. 283, 47441 Moers (DE). **WINKLER,**
Jochen [DE/DE]; Saelhuysen 30, 47509 Rheurdt (DE).
PIPLIES, Klaus [DE/DE]; Ludwig-Dell-Str. 4g, 47506
Neukirchen-Vinyn (DE). **WEDLER, Michael** [DE/DE];
Jordingstrasse 1, 47119 Duisburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A CATALYTIC PREPARATION AND USE OF SAID CATALYTIC PREPARATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER KATALYSATORPRÄPARATION UND VERWENDUNG DER
KATALYSATORPRÄPARATION

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a catalytic preparation, according to which the catalyst, which con-
tains at least one inorganic compound that is solid in normal conditions, is comminuted using a dispersing aggregate into particles
with a maximum average particle size $d_{50,3}$ of 2 μm , preferably a maximum 1 μm , conforming to DIN 66141 and 66144 and is then
dispersed in a liquid in a concentration of between 1 and 50 wt. %, (in relation to the finished catalytic preparation).

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorpräparation, bei dem der Katalysator,
enthaltend mindestens eine bei Normalbedingungen feste anorganische Verbindung, mittels eines Dispergier-aggregates in Partikel
mit einer mittleren Korngrösse $d_{50,3}$ von maximal 2 μm , bevorzugt von maximal 1 μm , dargestellt nach DIN 66141 und 66144, zer-
kleinert wird und in einer Konzentration von 1 bis 50 Gew.-% (relativ zur fertigen Katalysatorpräparation) in einer Flüssigkeit verteilt
wird.

WO 2005/063395 A1

Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorpräparation und Verwendung der Katalysatorpräparation

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorpräparation und deren Verwendung.

- 5 Bei der Herstellung von Polyestern werden häufig Feststoffkatalysatoren eingesetzt. Solche Katalysatoren können z.B. TiO_2 oder vom TiO_2 abgeleitete Verbindungen sein. Z.B. werden in der EP 0736560 Katalysatoren aus Alkali- oder Erdalkali-Titanat beschrieben.

- Bei der heterogenen Katalyse wird der Katalysator nicht im Reaktionsmedium
10 gelöst, sondern liegt als separate, feste Phase vor. Bei einer Variante dieser Katalyse verbleibt der Katalysator als separate, feste Phase im System. In manchen Fällen, wie z.B. bei der Katalyse von Veresterungsprozessen, wird der Katalysator als Pulver zugegeben, das sich aber im Laufe der Reaktion auflöst. Dabei findet ein kontinuierlicher Übergang von der heterogenen zur homogenen
15 Katalyse statt.

Die Verteilung des Katalysators in dem Reaktionsmedium hat einen großen Einfluss auf den Reaktionsverlauf.

- Prinzipiell ist es möglich, einen heterogenen Katalysator in Pulverform dem Reaktionsmedium zuzuführen. Speziell bei kontinuierlichen Prozessen hat dieses
20 Verfahren jedoch neben dem Nachteil einer schlechten Dosierbarkeit der Pulver Mängel hinsichtlich der schnellen Verteilung des Katalysators im Reaktionsmedium. Deswegen entspricht es dem Stand der Technik, Aufschlämmungen des Katalysators in Flüssigkeiten einzusetzen.

- Da bei der Lagerung der Katalysatoraufschlämmungen die Katalysatorteilchen
25 leicht sedimentieren, müssen solche Aufschlämmungen vor der Verwendung aufgerührt werden, weil sonst wiederum die Dosierung des Katalysators nicht hinreichend genau wäre.

Nach dem Stokes'schen Gesetz ist die Sedimentationsgeschwindigkeit v proportional zum Quadrat der Durchmesser d der Katalysatorkügelchen und der Dichtedifferenz $\Delta\rho$ zwischen Feststoff und Flüssigkeit sowie umgekehrt proportional zur Viskosität η der Suspensionsflüssigkeit:

5
$$v = \frac{d^2 \cdot \Delta\rho \cdot g}{18\eta} \quad (\text{Stokes'sches Gesetz})$$

Aus der Gleichung ist ersichtlich, dass alle Katalysatorteilchen im Laufe der Zeit sedimentieren müssen, vorausgesetzt, ihre Sedimentationsgeschwindigkeit ist größer als ihre thermische (Brown'sche) Bewegung.

10 Außer der Erdanziehungskraft wirkt auf die Teilchen auch die van der Waals-Anziehungskraft, auch "Dispersive Kraft" genannt. Die Dispersive Kraft verursacht eine Flockung der Teilchen untereinander, wenn keine stabilisierenden Kräfte, z.B. durch gleichnamige, elektrostatische Aufladung oder adsorbierte Polymere, dagegen wirken. Flocken die Teilchen, so entstehen größere Agglomerate, die nach der Stokes Gleichung umso schneller
15 sedimentieren. Dafür haben geflockte, sedimentierte Systeme den Vorteil einer guten Aufrührbarkeit.

Das Gegenteil ist der Fall bei Aufschlammungen, bei denen die Sedimentation wegen der Größe der Katalysatorteilchen aus einer flockungsstabilen Verteilung heraus erfolgt. Solche Systeme haben außer dem Nachteil des Absetzens zu
20 einem sehr dicht gepackten, kaum noch aufrührbaren Sediment den weiteren Nachteil, dass sie meistens nicht erwünschte Hilfsstoffe (polymere Netz- und Dispergierhilfsmittel) enthalten.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorpräparation zu schaffen, bei dem die Nachteile des Standes der Technik, nämlich
25 insbesondere

- eine zu grob dispersen Verteilung des Katalysator

- eine schlechten Dosierbarkeit des Katalysatorpulvers
- eine schlechten Dosierbarkeit des Katalysators bei Verwendung sedimentierter Aufschlämmungen
- eine Sedimentation des Katalysators zu einem festen, nicht aufrührbaren Bodensatz

vermieden werden und bei dem der erhaltene Katalysator einerseits genügend lagerstabil ist und andererseits ein Maximum an katalytischer Aktivität entfalten kann.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch ein Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorpräparation, bei dem der Katalysator, enthaltend mindestens eine bei Normalbedingungen feste anorganische Verbindung, mittels eines Dispergieraggregates in Partikel mit einer mittleren Korngröße $d_{50,3}$ von maximal 2 μm , bevorzugt von maximal 1 μm , dargestellt nach DIN 66141 und 66144, zerkleinert wird und in einer Konzentration von 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-% (relativ zur fertigen Katalysatorpräparation) in einer Flüssigkeit verteilt wird. Die Partikelgrößenmessung wird bevorzugt mittels Laserbeugung vorgenommen.

Überraschenderweise lässt sich der Katalysator auf diese Weise ohne Zuhilfenahme von Netz- oder Dispergierhilfsmitteln oder eines anderweitigen, die Suspension stabilisierenden Hilfsstoffes als Paste herstellen, die im ruhenden Zustand verfestigt ist. Erst ab einer Mindestschubspannung, der Fließgrenze τ_0 , fängt die Paste an zu fließen.

Die Fließgrenze der Katalysatorpaste steigt mit zunehmender Katalysatorkonzentration, bzw. mit abnehmender Teilchengröße. Durch Variation der Katalysatorkonzentration und der Teilchengröße lässt sich die Fließgrenze der Katalysatorpaste einstellen. Bevorzugt hat die Katalysatorpaste eine Fließgrenze τ_0 von mindestens 0,1 Pa bei 23 °C (Raumtemperatur), besonders bevorzugt von 1 bis 30 Pa und ganz besonders bevorzugt von 5 bis 30 Pa, bei 23 °C. Bestimmt

wird die Fließgrenze nach DIN 53019 am Zylindermesssystem Z2 DIN (beschrieben im Datenblatt "Daten für Standard-Messsystem nach DIN 53019" für Viscolab/Rheolab MC 10 von Physika Meßtechnik GmbH, Stuttgart) und Auswertung nach Bingham. Dazu wird die Probe (Katalysatorpaste) in das Standardmesssystem Z2 eingefüllt und dort bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 24 Stunden zunächst ruhen gelassen. Die Messung erfolgt mit 100 Messpunkten mit einer Messdauer von 5 s pro Messpunkt im Schergeschwindigkeitsbereich von 0 bis 100 1/s (lineare Rampe).

Mit dem beschriebenen Verfahren ist gewährleistet, dass die stabile Katalysatorpaste durch Aufrühren in eine gut dosierbare und effektiv in die Reaktionslösung einmischbare Form gebracht werden kann, wobei die Katalysatoraktivität optimal genutzt wird. Der Katalysator liegt dabei in kolloidaler Form vor und ist ungewöhnlich lagerstabil. Auch bei einer einjährigen Lagerzeit der Suspension sedimentiert der Katalysator nicht und behält seine volle Aktivität. Weiterhin von Vorteil ist, dass der Einsatz von Hilfsstoffen zur Erzeugung einer Fließgrenze (z.B. Polyurethanverdicker, Polyacrylatverdicker, Celluloseether, hochdisperse Kieselsäure) überflüssig ist.

Die bei Normalbedingungen feste anorganische Verbindung (Katalysator oder Katalysatorbestandteil) kann z.B. ausgewählt werden aus folgenden Stoffen: Titandioxid, Titandioxid-haltige Stoffe, Titanate, Zeolithe, Aluminiumoxid, Boroxide, Germaniumdioxid, Antimon(III)-oxid, Ceroxide, Bariumsulfat, Zinksulfid, Siliziumdioxid oder Mischungen dieser Stoffe.

Besonders bevorzugt sind dabei Titandioxid und die in der EP 0736560 beschriebenen titanhaltigen Katalysatoren: hydratisiertes Titandioxid der Zusammensetzung

$y \text{ TiO}_2 \cdot z \text{ H}_2\text{O}$ (mit $y = 1$, $z = 0,01$ bis 2), oder ein Titanat der Zusammensetzung

$(\text{Me}_n\text{O})_x \cdot (\text{TiO}_2)_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z$ (mit $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $n = 1$ für $\text{Me} = \text{Erdalkali}$ und $n = 2$ für $\text{Me} = \text{Alkali}$; $x = 0,0001$ bis 6 ; $y = 1$; $z = 0,01$ bis 2).

Als Dispergieraggregat können z.B. eingesetzt werden Rührwerkskugelmühlen, Ultraschallhomogenisatoren, bzw. Ultraschalldesintegratoren, Hochdruckhomogenatoren, auf der Hochleistungspulstechnik basierende Dispergiergeräte, auf dem Prallstrahlverfahren beruhendes Dispergiergeräte (z.B. Gegenstrahlmühlen) oder Prallstrommühlen (z.B. Microjetdispergatoren). Besonders bevorzugt sind Rührwerkskugelmühlen.

Der Katalysator kann vor der Zerkleinerung in der Flüssigkeit vordispersiert, bzw. aufgeschlämmt werden. Dazu können Dissolver, Rührer (z.B. Balken- Korb- oder Zahnscheibenrührer), Hoesch-Turbinen oder Ystral-Mühlen benutzt werden. Anschließend wird der Katalysator in der Flüssigkeit mittels eines der oben beschriebenen Dispergieraggregate auf die gewünschte Korngröße gebracht.

Der Katalysator kann auch trocken zerkleinert und anschließend mit einem Dissolver, Rührer (z.B. Balken- Korb- oder Zahnscheibenrührer), einer Turbine oder Ystral-Mühle in der Flüssigkeit aufgeschlämmt werden.

Generell gilt bei der Wahl der Partikelgröße und der Katalysatorkonzentration folgende Beziehung: Je kleiner die Partikelgröße, desto kleiner sollte die Katalysatorkonzentration innerhalb der angegebenen Grenzen gewählt werden, und umgekehrt.

Als Flüssigkeit werden bevorzugt folgenden Stoffe einzeln oder im Gemisch eingesetzt: Wasser, Alkohole mit 1 bis 20 C-Atomen (z.B. Methanol, Ethanol, Propanol (alle Isomeren), Butanol (alle Isomeren)), Diöle, wie Alkandiole oder Cycloalkandiole mit 2 bis 12 C-Atomen (z.B. Ethylenglycol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,4- Cyclohexandimethanol), Carbonsäuren (z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Propansäure, Butansäure, Pentansäure) oder Fettsäuren.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielhaft wie folgt durchgeführt werden (ohne dass damit irgendwelche Einschränkungen verbunden sind):

Das Katalysatormaterial wird, sofern es nicht bereits in Pulverform vorliegt, in bekannter Weise pulverisiert, in die Flüssigkeit eingerührt und vordispersiert (z.B. mit einem Zahnscheibendissolver). Die erhaltene Suspension wird
5 anschließend mittels eines Dispergieraggregates (z.B. Perlmühle) solange behandelt, bis die mittlere Korngröße $d_{50,3}$ einen Maximalwert von 2 μm , bevorzugt von maximal 1 μm erreicht.

Verwendung finden die erfindungsgemäß hergestellten Katalysatorpräparationen u.a. in Kondensations- und Polykondensationsreaktionen (z.B. der Amidierung von Carbonsäuren, Veresterungen von Carbonsäuren und deren Hydrolyse), bei
10 Umesterungen von Estern, bei Umamidierungen von Amiden, bei Umlagerungen (z.B. alpha-Pinen in Kamphen, Aldol-Reaktion) und bei der Olefinpolymerisation.

Verwendung kann die erfindungsgemäß hergestellte Katalysatorpräparation weiterhin in der Fotokatalyse finden. So kann z.B. eine TiO_2 -haltige Katalysatorpräparation in ein durch bakterielle oder chemische Schadstoffe belastetes Medium eingebracht werden, wobei die Schadstoffe in Gegenwart von
15 Licht oxidiert werden. Einsatzgebiete derartiger Fotokatalysatoren sind Farben, Lacke, Anstriche, Papier, Tapeten, selbstreinigende Oberflächen oder antibakterielle Oberflächen.
20

Eine weitere Verwendungsmöglichkeit der Katalysatorpräparation ist die Wirkungsverstärkung von Katalysatorenzysystemen. Dazu können z.B. bei der Herstellung der Katalysatorpräparation zu der in der Flüssigkeit verteilten anorganischen Verbindung Enzyme zugegeben werden. Die Enzyme lagern sich
25 auf der Feststoffoberfläche ab. Dort liegen die Enzyme vorteilhafter Weise in verteilter Form vor und sind gleichzeitig immobil.

Die Erfindung wird anhand des folgenden Ausführungsbeispiels näher erläutert:

Beispiel 1: Herstellung einer stabilen titanhaltigen Katalysatorpräparation

280 g eines pulverförmigen Ti-haltigen Katalysators mit einem Ti-Gehalt von 48,1 Gew.-%, einer spezifischen BET-Oberfläche von 71,5 m²/g und einer mittleren Korngröße $d_{50,3}$ von 2,7 µm, hergestellt nach dem in der EP 0736560

5 beschriebenen Verfahren, wurden in 520 g Monoethylenglycol mittels Zahnscheibendissolver (Durchmesser 4 cm, Drehzahl 1300 min⁻¹) eingerührt und 45 Minuten dispergiert. Die dabei gebildete Suspension wurde mit einer Rührwerkskugelmühle (Dispermat SL, 125 ml Mahlraum, 100 ml Glasperlen, Durchmesser 1 mm) 20 Minuten bei 3000 U/Min und 50 Minuten bei 4000 U/Min

10 im Kreislaufverfahren gemahlen. Die Suspension wurde von den Perlen und dem Grobanteil über ein Sieb (Maschenweite 56 µm) abgetrennt. Die Partikelgrößenbestimmung (Laserbeugung, Helos) zeigte einen mittleren Partikeldurchmesser $d_{50,3} = 0,92$ µm mit einer Verteilungsbreite von $B_{90/10} = 1,5$ µm. Der Feststoffgehalt lag bei 35 Gew.-%. Die Suspension zeigte auch nach

15 drei Tagen Lagerung bei 80 °C keine Bodensatzbildung. Die dispergierte Suspension wurde in ein Messsystem Z2 DIN eingefüllt und bei Raumtemperatur 48 Stunden stehen gelassen. Die Messung erfolgte mit 100 Messpunkten mit einer Messdauer von 5 s pro Messpunkt im Schergeschwindigkeitsbereich von 0 bis 100 1/s (lineare Rampe). Die Schubspannung (bei Beginn der

20 Scherbelastung) der Suspension wurde mit $\tau_0 = 22,6$ Pa bestimmt (Messung nach DIN 53019, Z2 DIN, Auswertung nach Bingham).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorpräparation, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator, enthaltend mindestens eine bei Normalbedingungen feste anorganische Verbindung, mittels eines Dispergieraggregates in Partikel mit einer mittleren Korngröße $d_{50,3}$ von maximal 2 μm , dargestellt nach DIN 66141 und 66144, zerkleinert wird und in einer Konzentration von 1 bis 50 Gew.-%, relativ zur fertigen Katalysatorpräparation, in einer Flüssigkeit verteilt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in einer Konzentration von 20 bis 40 Gew.-%, relativ zur fertigen Katalysatorpräparation in einer Flüssigkeit verteilt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die feste anorganische Verbindung ausgewählt wird aus folgenden Stoffen: Titandioxid, Titandioxid-haltige Stoffe, Titanate, Zeolithe, Aluminiumoxid, Boroxide, Germaniumdioxid, Antimon(III)-oxid, Ceroxide, Bariumsulfat, Zinksulfid, Siliziumdioxid oder Mischungen dieser Stoffe.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die feste anorganische Verbindung ausgewählt wird aus folgenden Stoffen:
hydratisiertes Titandioxid der Zusammensetzung
 $y \text{TiO}_2 \cdot z \text{H}_2\text{O}$ (mit $y = 1$, $z = 0,01$ bis 2),
oder ein Titanat der Zusammensetzung $(\text{Me}_n\text{O})_x \cdot (\text{TiO}_2)_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z$ (mit $\text{Me} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba}$; $n = 1$ für $\text{Me} = \text{Erdalkali}$ und $n = 2$ für $\text{Me} = \text{Alkali}$; $x = 0,0001$ bis 6; $y = 1$; $z = 0,01$ bis 2).
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikel eine mittlere Korngröße $d_{50,3}$ von maximal 1 μm aufweisen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/014026

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J37/00 C09C1/36 C01G23/047

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98/05421 A (ANZON, INC; MCLAUGHLIN, JOHN, R) 12 February 1998 (1998-02-12) page 12, line 11 - line 22; claims 15,21,23; example 1	1-7
X	US 5 808 143 A (KARRER ET AL) 15 September 1998 (1998-09-15) column 3, line 36 - line 45; example 1	1,2,5-8
X	DE 43 08 114 A1 (OSER, ERWIN, DR., 50670 KOELN, DE) 4 November 1993 (1993-11-04) column 3, line 13 - line 27; claims 1,3 column 4, line 43 - line 55 column 5, line 12 - line 20	1-10
	-/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 April 2005

Date of mailing of the international search report

28/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Veefkind, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/014026

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 44 17 185 A1 (BAYER AG, 51373 LEVERKUSEN, DE) 23 November 1995 (1995-11-23) page 3, line 42 - line 51; claim 1; example 1	1-7
X	US 5 068 056 A (ROBB ET AL) 26 November 1991 (1991-11-26) claims 21,22	1-7
X	EP 0 736 560 A (ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT; SACHTLEBEN CHEMIE GMBH) 9 October 1996 (1996-10-09) cited in the application page 3, line 52 - line 54; claims 1,2	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/014026

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9805421	A	12-02-1998	US 5935890 A	10-08-1999
			AU 721774 B2	13-07-2000
			AU 3739197 A	25-02-1998
			BR 9710905 A	17-08-1999
			CA 2262362 A1	12-02-1998
			EP 0946288 A1	06-10-1999
			ID 19792 A	30-07-1998
			JP 2001505479 T	24-04-2001
			KR 2000029761 A	25-05-2000
			NO 990409 A	06-04-1999
			TR 9900206 T2	21-04-1999
			WO 9805421 A1	12-02-1998
			ZA 9706852 A	19-03-1998
US 5808143	A	15-09-1998	DE 4332542 A1	30-03-1995
			AU 7697294 A	10-04-1995
			CA 2172259 A1	30-03-1995
			CN 1134121 A	23-10-1996
			DE 59404905 D1	05-02-1998
			WO 9508391 A1	30-03-1995
			EP 0720512 A1	10-07-1996
			ES 2110780 T3	16-02-1998
			RU 2136364 C1	10-09-1999
DE 4308114	A1	04-11-1993	WO 9415708 A1	21-07-1994
DE 4417185	A1	23-11-1995	NONE	
US 5068056	A	26-11-1991	AU 620473 B2	20-02-1992
			AU 4564089 A	21-06-1990
			BE 1004166 A5	06-10-1992
			CA 2004112 A1	16-06-1990
			DE 3941543 A1	28-06-1990
			ES 2029152 A6	16-07-1992
			FR 2640635 A1	22-06-1990
			GB 2226018 A , B	20-06-1990
			IT 1238010 B	21-06-1993
			JP 2212315 A	23-08-1990
			JP 2781433 B2	30-07-1998
			NL 8903014 A	16-07-1990
			ZA 8909319 A	26-09-1990
EP 0736560	A	09-10-1996	DE 19513056 A1	10-10-1996
			DE 59610811 D1	18-12-2003
			EP 0736560 A2	09-10-1996
			US 5656716 A	12-08-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014026

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J37/00 C09C1/36 C01G23/047

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98/05421 A (ANZON, INC; MCLAUGHLIN, JOHN, R) 12. Februar 1998 (1998-02-12) Seite 12, Zeile 11 - Zeile 22; Ansprüche 15,21,23; Beispiel 1	1-7
X	US 5 808 143 A (KARRER ET AL) 15. September 1998 (1998-09-15) Spalte 3, Zeile 36 - Zeile 45; Beispiel 1	1,2,5-8
X	DE 43 08 114 A1 (OSER, ERWIN, DR., 50670 KOELN, DE) 4. November 1993 (1993-11-04) Spalte 3, Zeile 13 - Zeile 27; Ansprüche 1,3 Spalte 4, Zeile 43 - Zeile 55 Spalte 5, Zeile 12 - Zeile 20	1-10
	----- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. April 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/04/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Veefkind, V

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/014026

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 44 17 185 A1 (BAYER AG, 51373 LEVERKUSEN, DE) 23. November 1995 (1995-11-23) Seite 3, Zeile 42 - Zeile 51; Anspruch 1; Beispiel 1 -----	1-7
X	US 5 068 056 A (ROBB ET AL) 26. November 1991 (1991-11-26) Ansprüche 21,22 -----	1-7
X	EP 0 736 560 A (ZIMMER AKTIENGESSELLSCHAFT; SACHTLEBEN CHEMIE GMBH) 9. Oktober 1996 (1996-10-09) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Zeile 52 - Zeile 54; Ansprüche 1,2 -----	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/014026

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9805421	A	12-02-1998	US	5935890 A	10-08-1999
			AU	721774 B2	13-07-2000
			AU	3739197 A	25-02-1998
			BR	9710905 A	17-08-1999
			CA	2262362 A1	12-02-1998
			EP	0946288 A1	06-10-1999
			ID	19792 A	30-07-1998
			JP	2001505479 T	24-04-2001
			KR	2000029761 A	25-05-2000
			NO	990409 A	06-04-1999
			TR	9900206 T2	21-04-1999
			WO	9805421 A1	12-02-1998
			ZA	9706852 A	19-03-1998
US 5808143	A	15-09-1998	DE	4332542 A1	30-03-1995
			AU	7697294 A	10-04-1995
			CA	2172259 A1	30-03-1995
			CN	1134121 A	23-10-1996
			DE	59404905 D1	05-02-1998
			WO	9508391 A1	30-03-1995
			EP	0720512 A1	10-07-1996
			ES	2110780 T3	16-02-1998
			RU	2136364 C1	10-09-1999
DE 4308114	A1	04-11-1993	WO	9415708 A1	21-07-1994
DE 4417185	A1	23-11-1995	KEINE		
US 5068056	A	26-11-1991	AU	620473 B2	20-02-1992
			AU	4564089 A	21-06-1990
			BE	1004166 A5	06-10-1992
			CA	2004112 A1	16-06-1990
			DE	3941543 A1	28-06-1990
			ES	2029152 A6	16-07-1992
			FR	2640635 A1	22-06-1990
			GB	2226018 A , B	20-06-1990
			IT	1238010 B	21-06-1993
			JP	2212315 A	23-08-1990
			JP	2781433 B2	30-07-1998
			NL	8903014 A	16-07-1990
			ZA	8909319 A	26-09-1990
EP 0736560	A	09-10-1996	DE	19513056 A1	10-10-1996
			DE	59610811 D1	18-12-2003
			EP	0736560 A2	09-10-1996
			US	5656716 A	12-08-1997